УДК 666.762; 541.075

И.В. ШУБА, аспирант, ***Л.В. МУХИНА***, стажер – преподаватель,
О.Б. СКОРОДУМОВА, канд. техн. наук, ***Е.Е. СТАРОЛАТ***, НТУ «ХПИ»

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВИДА ЭТИЛСИЛИКАТА НА СИНТЕЗ МОДИФИЦИРОВАННОГО НАПОЛНИТЕЛЯ С ЗАДАННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

У роботі вивчено вплив виду етилсилікату (носія SiO_2) при синтезі модифікованих наповнювачів у системі ЕТС – Al – $ZrO(NO_3)_2$. Досліджено механізм старіння золь-гель композицій одержаних при використанні етилсилікату марок 32 та 40 і встановлено, що при синтезі дисперсних керамічних порошків доцільно використовувати золь гідролізованого етилсилікату-32.

The influence of kind of ethyl silicate as SiO_2-precursor on modified fillers synthesis in ETS – Al – $ZrO(NO_3)_2$ system has been studied. It is researched the mechanism of sol-gel compositions ageing which are prepared using ethyl silicate-32. It is shown that the seasonable kind of ethyl silicate for the fine ceramic powder preparation is ETS-32.

В настоящее время наиболее перспективной является золь-гель технология получения модифицированных наполнителей высокой степени чистоты и дисперсности благодаря возможности программировать фазовый состав и структуру еще на стадии получения гелевых прекурсоров. В качестве носителей SiO_2 используют различные марки этилсиликата, свойства которых определяются количеством мономера $Si(OC_2H_5)_4$ и составом конденсированной компоненты. Сущность реакции гидролиза заключается в замещении в молекулах моно- и полиэтоксисилоксанов этоксильных групп, непосредственно связанных с атомами кремния, на гидроксильные группы (ОН). Гидролиз ЭТС-32 происходит быстрее чем гидролиз ЭТС-40, что объясняется более высоким содержанием в ЭТС-32 этоксильных групп, которое приблизительно равно 85 % в то время как в ЭТС-40 их количество менее 70 %.

Целью данной работы явилось изучение влияния вида этилсиликата на синтез золь-гель композиции в системе ЭТС – Al – $ZrO(NO_3)_2$ и получение модифицированного наполнителя с заданными характеристиками после термообработки.

Золь гель композиции получали перемешиванием гидролизованного этилсиликата и свежеприготовленных гидроксидных прекурсоров с последующим гелеобразованием [1]. Золь гидроксидов получали окислением тон-

кодисперсного металлического алюминия раствором оксинитрата циркония.

При проведении эксперимента было установлено, что использование золя гидролизованого этилсиликата-40 для синтеза модифицированного наполнителя приводит к коагуляции с последующим расслоением золь-гель композиции.

Причины образования раствора нитрата алюминия в геле по реакции:

$$Al(OH)_3 + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O,$$

были проанализированы с позиции равновесной термодинамики с применением расчетных методик [2, 3] и определена вероятность протекания реакции образования соли алюминия (Al^{3+}).

Расчет изменения энергии Гиббса в условиях отличных о стандартных (pH, температурный интервал 273 – 373 °C и значения концентраций для трех условий $C_{исх} >> C_{прод}$, $C_{исх} = C_{прод}$, $C_{исх} << C_{прод}$) показал, что на направление протекания реакции образования нитрата алюминия в геле оказывают влияние pH, температура, концентрация исходных и конечных веществ.

Как видно из рисунка 1 и таблицы (темным выделены значения $\Delta G < 0$) при повышении pH вероятность образования ионов Al^{3+} снижается, при этом равновесная концентрация ионов алюминия при температуре 303 К и pH = 1 составляет $C_{равн}$ = 0,426 г/моль, что соответствует одному из заданных условий $C_{исх} = C_{прод}$.

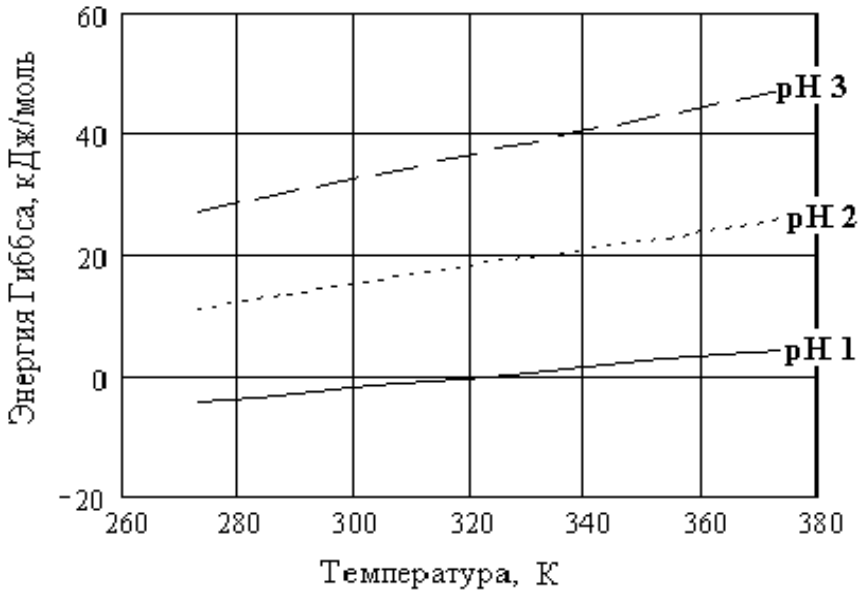

Рис. 1. Изменение энергии Гиббса в интервале температур (273 – 383 К) и различных значениях pH.

Таблица

Изменение энергии Гиббса (кДж/моль) протекания реакции образования нитрата алюминия в реальных условиях

pH	C, г/моль	Температура, K										
		273	283	293	303	313	323	333	343	353	363	373
1	$C_{исх} >> C_{прод}$	4	6	7	8	9	10	12	13	14	15	16
	$C_{исх} = C_{прод}$	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	3	4
	$C_{исх} << C_{прод}$	-126	-130	-134	-137	-141	-144	-148	-151	-155	-159	-162
2	$C_{исх} >> C_{прод}$	20	22	24	25	27	29	31	32	34	36	38
	$C_{исх} = C_{прод}$	11	13	14	15	17	18	20	21	23	24	26
	$C_{исх} << C_{прод}$	-111	-114	-117	-120	-123	-126	-129	-132	-135	-138	-141
3	$C_{исх} >> C_{прод}$	36	38	40	43	45	47	50	52	55	57	59
	$C_{исх} = C_{прод}$	27	29	31	33	35	37	39	41	43	45	47
	$C_{исх} << C_{прод}$	-95	-97	-100	-102	-105	-107	-110	-112	-114	-117	-119
4	$C_{исх} >> C_{прод}$	51	54	57	60	63	66	69	72	75	78	81
	$C_{исх}= C_{прод}$	42	45	48	50	53	56	58	61	63	66	69
	$C_{исх} << C_{прод}$	-79	-81	-83	-85	-87	-89	-90	-92	-94	-96	-98
5	$C_{исх} >> C_{прод}$	67	71	74	78	81	85	88	92	95	99	102
	$C_{исх} = C_{прод}$	58	61	65	68	71	74	77	80	84	87	90
	$C_{исх} << C_{прод}$	-64	-65	-66	-67	-69	-70	-71	-73	-74	-75	-76
6	$C_{исх} >> C_{прод}$	83	87	91	95	99	103	107	111	115	119	124
	$C_{исх} = C_{прод}$	74	78	81	85	89	93	96	100	104	108	111
	$C_{исх} << C_{прод}$	-48	-49	-49	-50	-51	-51	-52	-53	-54	-54	-55
7	$C_{исх} >> C_{прод}$	98	103	108	112	117	122	126	131	136	140	145
	$C_{исх} = C_{прод}$	90	94	98	103	107	111	116	120	124	129	133
	$C_{исх} << C_{прод}$	-32	-32	-33	-33	-33	-33	-33	-33	-33	-33	-34
8	$C_{исх} >> C_{прод}$	114	119	125	130	135	140	145	151	156	161	166
	$C_{исх} = C_{прод}$	105	110	115	120	125	130	135	140	144	149	154
	$C_{исх} << C_{прод}$	-17	-16	-16	-15	-15	-14	-14	-13	-13	-13	-12
9	$C_{исх} >> C_{прод}$	130	136	141	147	153	159	165	170	176	182	188
	$C_{исх} = C_{прод}$	121	126	132	137	143	148	154	159	165	170	176
	$C_{исх} << C_{прод}$	-1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	$C_{исх} >> C_{прод}$	145	152	158	165	171	177	184	190	196	203	209
	$C_{исх} = C_{прод}$	137	143	149	155	161	167	173	179	185	191	197
	$C_{исх} << C_{прод}$	15	16	18	20	21	23	24	26	28	29	31
11	$C_{исх} >> C_{прод}$	161	168	175	182	189	196	203	210	217	224	231
	$C_{исх} = C_{прод}$	152	159	166	172	179	185	192	199	205	212	219
	$C_{исх} << C_{прод}$	30	33	35	37	39	41	43	46	48	50	52

Следовательно, в момент времени, когда концентрация исходных веществ равна концентрации продуктов реакции при повышении температуры вероятность протекания процесса в направлении образования ионов Al^{3+} снижается. Для образования водорастворимой соли алюминия из гидроксида соответствующего металла необходимыми условиями являются pH = 1, температура не выше 30 °С и значения концентраций $C_{Al3+} = C_{Al(OH)3}$. Из раствора в расслоившейся композиции с использованием этилсиликата-40 при старении происходит кристаллизация нитрата алюминия на поверхности геля (рис. 2), что подтверждает термодинамические расчеты.

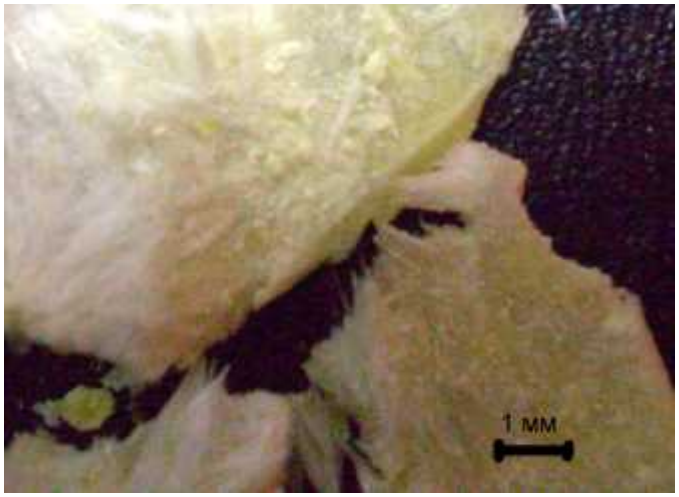

Рис. 2. Кристаллизация нитрата алюминия на поверхности геля

При проведении эксперимента было установлено, что pH гидролизованного этилсиликата-32 и 40 различны и равны соответственно 5, 6 и 3,4. Низкое значение pH золя этилсиликата 40 обусловлено количеством кислотного катализатора, необходимого для ускорения гидролиза и составляет 1,16 % сверх 100 масс. %, в то время для гидролиза этилсиликата-32 использовали 0,8 %. Уменьшение количества кислоты снижается скорость гидролиза этилсиликата-40, что приводит к образованию золя с нарушенной однородностью, т.е. расслоению. Гидролиз ЭТС-32 происходит быстрее чем гидролиз ЭТС-40, что объясняется более высоким одержанием этилсиликате марки 32 этоксильных групп, которое приблизительно равно 85 % в то время, как в этилсиликате марки 40 их количество менее 70 %. Как известно [4], введение в золь этилсиликата раствора солей либо гидроксидов сдвигает pH в более кислую область. Следовательно, при добавлении гидроксидных прекурсоров в золь гидролизованного этилсиликата 32 и 40 pH снижается до 3 и 1 соответственно.

В общем случае гидролизованный раствор этилсиликата при pH = 1 представляет собой по составу гомогенный истинный раствор этилсиликата, кремнийорганических продуктов его гидролиза и поликонденсации определенной структуры и состава, а также воды, этилового спирта, как одного из продуктов гидролиза, и растворителя (воды), взятого в качестве дисперсионной среды.

При старении золь-гель композиции полученных с использованием ЭТС-32 и 40 происходит параллельно-последовательно ряд процессов по различным механизмам, которые представлены на рисунке 3. Поскольку гидроксид циркония не изменяется и не оказывает существенного влияния на процессы, протекающие при старении, то при схематическом изображении механизма (рис. 3), учитывали только золь этилсиликата и алюминий.

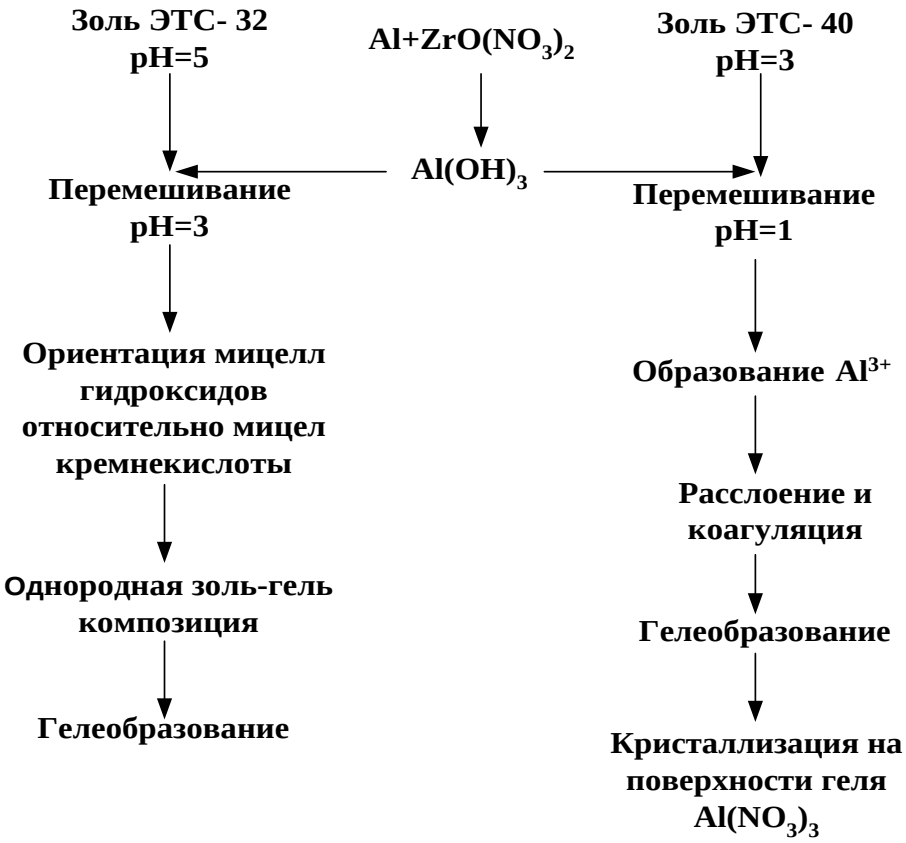

Рис. 3. Механизм старения золь-гель композиций при использовании этилсиликата-32 и этилсиликата-40

Старение золь-гель композиции сопровождается процессом оляции, т.е. процессом образования оловых соединений, в котором атомы Si связаны между собой посредством мостиковых оловых ОН-групп и в процессе высвобождаются группы OH^-. При этом происходит стабилизация мицелл гидро-

ксидов алюминия и циркония, и их притягивание к кремнекислоте т.к. они имеют разноименные заряды.

Таким образом, учитывая теоретическое обоснование и полученные данные в ходе проведения эксперимента, было установлено, что использование этилсиликата марки 40 не позволяет получить однородную золь-гель композицию в системе Al – $ZrO(NO_3)_2$ – ЭТС, за счет того, что сильнокислая среда обуславливает образование нитрата алюминия из гидроксида и расслоение композиции. В то время, при использовании этилсиликата-32 в области pH = 3 происходит стабилизация мицелл гидроксидов алюминия и циркония, и возникают структурные силы благодаря связыванию частично протонизированного водорода поверхностной силанольной группы и молекул воды, что приводит к формированию молекулярно гидратных слоев воды и пространственную ориентацию мицелл гидроксидов относительно мицелл кремнекислоты.

Список литературы: 1. Пат. 27899 Україна, МПК[7] С 04 В 35/18 Спосіб одержання керамічного порошку: Пат. 27899 Україна, МПК[7] С 04 В 35/18. Городнічева І.В., Скородумова О.Б.; НТУ “ХПІ”.– № 200703374; Заявл. 04.04.2007; Опубл. 26.11.2007; Бюл. № 19. **2**. *Фиштик И.Ф.* Термодинамика сложных химических равновесий. – Кишинев: Штиинца, 1989. – 316 с. **3**. Справочник химика: В 6 т.– Л.: Химия, 1965. – Т.3: Свойства простых и сложных веществ. – 1008 с. **4**. *Габрух А.М., Скородумов О.Б., Семченко Г.Д., Вернигора К.П.* Синтез ультратонких порошков муллитоциркониевого состава золь-гель методом // Стекло и керамика. ООО «Меттекс» – 1996. – № 1 – 2. – С. 27 – 29.

Поступила в редколлегию 13.05.08